

ELETORRECUPERAÇÃO DE COBRE E OXIDAÇÃO DE CIANETO DE EFLUENTES AQUOSOS DILUÍDOS

Santos F.H.S.¹; Dutra, A.J.B.¹; Sobral, L.G.S.²; Lemos, F.A.¹

(1) Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais – Universidade Federal do Rio de Janeiro – COPPE – Cidade Universitária – Centro de Tecnologia – Bloco F, sala 211 C – Ilha do Fundão -Caixa Postal 68505. CEP 21.941-972. Rio de Janeiro – RJ.

E-mail: lemos@metalmat.ufrj.br; adutra@metalmat.ufrj.br; fsantos@metalmat.ufrj.br.

(2) Coordenação de Desenvolvimento Sustentável - Centro de Tecnologia Mineral – CETEM/MCT - Av Ipê 900 – Cidade Universitária – Ilha do Fundão - CEP 21.941-590 . Rio de Janeiro – RJ.

E-mail: lsobral@cetem.gov.br

Devido à crescente preocupação mundial com a preservação do meio ambiente, em relação ao descarte de soluções de cianeto em bacias de contenção, está se tornando cada vez mais difícil se obter a aprovação para a construção de novas usinas de lixiviação de ouro. Portanto nos últimos anos tem sido dada significativa importância ao gerenciamento de rejeitos contendo cianeto, entre eles, os ciano-complexos de cobre. Os métodos de degradação de espécies cianídricas podem ser, em geral, divididos em degradação natural, degradação físico-química e degradação biológica. Tradicionalmente, o tratamento de efluentes contendo metais tem sido realizado por métodos de precipitação, que se baseiam na oxidação química do cianeto a uma espécie menos tóxica, o cianato, que por sua vez, se hidrolisa produzindo os íons amônio e bicarbonato, gerando compostos insolúveis, que são posteriormente depositados em aterros; trata-se de uma lama contendo hidróxidos de metais pesados, que é considerada pelos órgãos ambientais como um resíduo perigoso. A oxidação eletrolítica de cianeto apresenta uma série de vantagens em relação a outros processos, tais como: risco mínimo de emissões tóxicas ou reações violentas, não envolve a adição de reagentes químicos tóxicos, possibilita a recuperação dos metais presentes em solução, não se restringe ao tratamento de espécies inorgânicas, sendo empregado também para oxidação de espécies orgânicas, além de apresentar custo operacional competitivo, quando comparado com os demais processos. Neste trabalho, utilizou-se uma célula eletrolítica com catodo de lâ de aço e uma tela de titânio recoberta com óxido de irídio como anodo. Os eletrodos foram separados por uma membrana catiônica, formando compartimentos distintos, de modo que a solução pudesse percolar inicialmente o compartimento catódico, onde ocorria a deposição de cobre, para em seguida fluir pelo compartimento anódico, onde ocorria a oxidação do cianeto. Nos ensaios realizados com uma única passagem de solução (contendo cerca de 300 mg/L de cobre e 100 mg/L em cianeto livre) pela célula, na vazão de 23,49 mL/min, potencial catódico de -1500 mV (vs. ECS) e área catódica de $14,90 \times 10^{-4} \text{ m}^2$ foi obtida uma degradação de 83,3% do cianeto com recuperação de 94,7% do cobre.

Palavras-chave: eletrorrecuperação, oxidação, cianeto, cobre.

Área Temática: Tratamento de Efluentes.

INTRODUÇÃO

Tradicionalmente, o tratamento de efluentes contendo ciano-complexos metálicos tem sido realizado por métodos de precipitação, gerando compostos insolúveis, que devem ser posteriormente depositados de forma adequada em aterros (Hatfield, 1996). Esse tipo de tratamento, conhecido como oxidação química, encontra no cloro ou compostos clorados o seu principal agente. Outras substâncias também estão sendo utilizadas para oxidação do íon cianeto, tais como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e ozônio (O_3).

Apesar da oxidação química ser um método muito utilizado e bem estabelecido, para fins de tratamento de efluentes cianídricos, apresenta as desvantagens de gerar um resíduo que deverá sofrer posterior inertização além de aumentar o pH do efluente. Dessa forma, uma série de estudos tem sido desenvolvidos para a oxidação de cianeto, empregando diferentes técnicas, tais como resinas trocadoras de íons, extração por solvente, tratamentos biológicos e processos eletrolíticos.

Todos esses métodos, acima citados, apresentam algum tipo de limitação, não sendo suficientemente eficientes na geração de efluentes próprios para descarte, tanto do ponto de vista ambiental como econômico.

No Brasil existem diferentes parâmetros para descarte de efluentes industriais definidos por distintos Órgãos Ambientais. Na Tabela 01 encontram-se listados os padrões estabelecidos por alguns órgãos públicos ambientais (Lemos, 2001) para o cianeto e para alguns metais comumente associados a efluentes provenientes de minerações e/ou indústrias.

Tabela 01 – Quadro comparativo dos limites de concentração admissíveis para descarte segundo diferentes Órgãos Ambientais Brasileiros.

Órgão Ambiental	Padrões						
	[Cu] (ppm)	[Pb] (ppm)	[Sn] (ppm)	[Hg] (ppm)	[Ni] (ppm)	[Zn] (ppm)	[CN] (ppm) t
Conama	1,0	0,5	4,0	0,01	2,0	5,0	0,2
Feema	0,5	0,1	4,0	0,01	1,0	5,0	0,2
Cetesb	1,0	0,2	4,0	0,01	2,0	5,0	0,2
Copam	0,5	0,1	4,0	0,01	1,0	5,0	0,2

O presente trabalho buscou conceber uma célula eletrolítica de geometria trapezoidal para os compartimentos catódico e anódico, visando compensar a diminuição da concentração das espécies eletroativas de interesse, por uma diminuição da densidade de corrente e, dessa forma, evitar reações concorrentes com o processo em estudo.

Nos ensaios foram preparados eletrólitos contendo concentrações de íon cianeto e ciano-complexos de cobre: similares ao do efluente gerado pelo departamento de Moedas e Medalhas da Casa da Moeda do Brasil.

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O sistema reacional utilizado nos testes de oxidação de cianeto, incluindo a célula eletrolítica, é apresentado na Figura 01. A célula foi confeccionada em acrílico com os compartimentos anódico e catódico, dispostos lado a lado e separados por uma membrana catiônica. A entrada do eletrólito foi realizada pela parte inferior da célula, sendo que na parte superior da célula dois orifícios foram feitos para acomodarem os capilares de Luggin, que servem como extensão dos eletrodos de referência (calomelano saturado), utilizados na medida dos potenciais catódico e anódico.

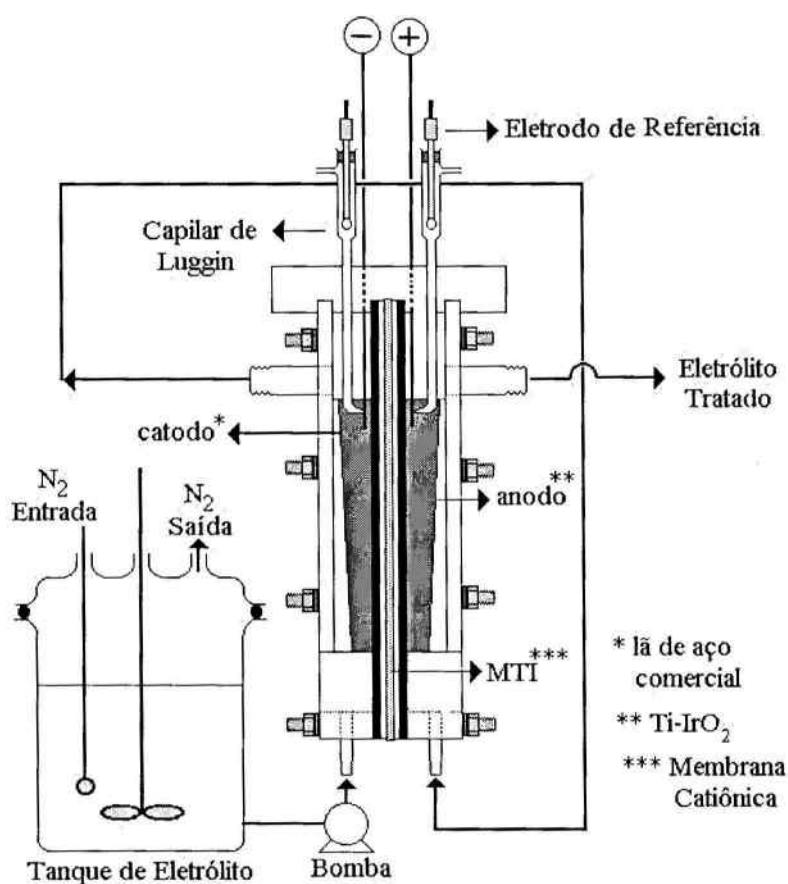


Figura 01 – Seção transversal do sistema reacional para oxidação de cianeto e eletrodeposição de cobre.

O potencial necessário à realização dos processos eletrolíticos foi imposto utilizando-se uma fonte de alimentação MCE modelo 1399 RS 30V/50A. O potencial catódico foi medido com um voltímetro Hewlett Packard HP 3465B Digitalmeter, conectado a um eletrodo de referência de calomelano saturado (ECS) inserido num capilar de Luggin acoplado na parte superior da célula.

A escolha da lâ de aço comercial como material catódico foi devido à sua elevada área superficial específica e baixo custo. Como anodo utilizou-se uma grade de titânio revestida com IrO₂ (óxido de irídio). As soluções foram

preparadas com água bi-destilada e os reagentes KCN (PA, Vetec, 96% de KCN), KOH (PA, Reagen) e CuCN pesados em balança analítica Sartorius 1216 MP.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A escolha de um anodo eficiente é fundamental em um processo eletrolítico, pois influencia fatores importantes como a eficiência de corrente do processo e na própria degradação das espécies eletroativas (Hine *et al.*, 1986). Em virtude disso, foram efetuados estudos preliminares visando a escolha de um material adequado para a degradação de cianeto e a comparação entre as formas de degradação desse íon. Foram comparados anodos de aço inoxidável, chumbo, Ti-RuO₂ (óxido de rutênio) e Ti-IrO₂ e, como pode ser observado na Figura 02, os melhores resultados de degradação foram obtidos com os eletrodos de titânio e chumbo.

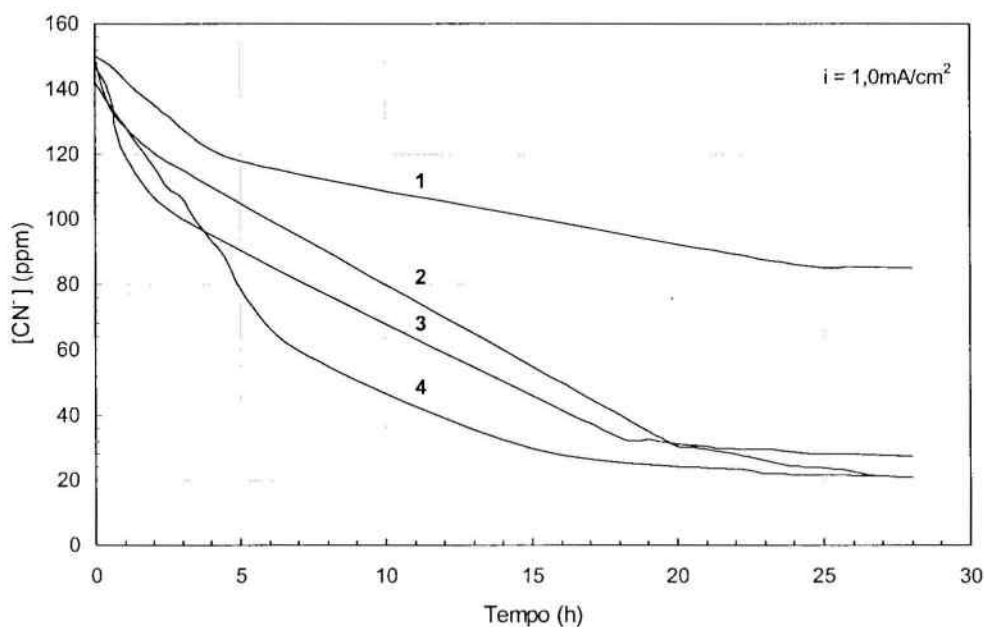


Figura 02 – Queda da concentração de cianeto em função do tempo de com a utilização de anodos de diferentes materiais: (1) aço inoxidável, (2) Ti – IrO₂, (3) chumbo e (4) Ti – RuO₂.

Nesses testes também foram determinadas as perdas de massa por corrosão, sofridas pelos materiais dos anodos, cujos resultados são apresentados na Tabela 02.

O eletrodo de aço inoxidável apresentou a maior taxa de corrosão dentre os eletrodos testados, tendo sido observada a formação de precipitado de coloração marrom, indicando a formação de hidróxido ferroso. Dentre os eletrodos testados, o de chumbo apresentou a menor taxa de corrosão; entretanto, os eletrodos de Ti oxidaram de forma mais eficiente o cianeto, como pode ser observado na Figura 02, sendo o eletrodo de Ti-IrO₂ escolhido por ter apresentado menor perda de massa em relação ao Ti-RuO₂.

Tabela 02 – Perda de massa dos eletrodos utilizados na degradação de cianeto após teste de 28 horas com densidade de corrente de 1 mA/cm².

Eletródo	Perda de massa (%)
Aço inoxidável	0,1632
Chumbo	0,0014
Ti – RuO ₂	0,0080
Ti – IrO ₂	0,0065

Nos testes efetuados na célula eletrolítica procurou-se avaliar parâmetros que pudessem influenciar no processo eletródico, tais como: o potencial catódico aplicado, a área do material catódico e a vazão do eletrólito. Nos testes potencioestáticos foram testados os seguintes potenciais catódicos: -1300mV, -1400mV e -1500mV vs. ECS; vazões de eletrólito de 23,49; 37,04 e 58,57 mL/min, respectivamente e áreas catódicas de :7,45 x 10⁻⁴ m² e 14,09 x 10⁻⁴ m².

Preliminarmente, a vazão do eletrólito e a área do material catódico foram fixadas em 58,57 mL/min e 14,90 x 10⁻⁴ m², respectivamente, sendo os testes realizados em ciclos sucessivos visando verificar o decréscimo das concentrações das espécies eletroativas em solução. Os potenciais aplicados (vs. ECS) foram de -1300mV, -1400 mV e -1500 mV. Após cada passagem da solução pela célula, uma alíquota era retirada e enviada para análise. Os resultados obtidos, com relação ao decréscimo de concentração de cobre com o número de ciclos, podem ser observados na Figura 03.

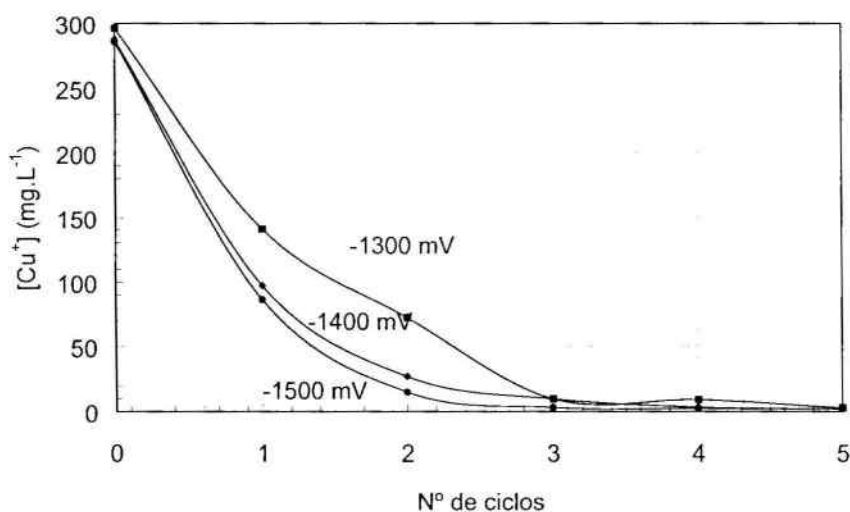


Figura 03 – Decréscimo da concentração de cobre em função do número de ciclos efetuados.

Pode ser observado que a recuperação de cobre foi superior a 99% após 5 ciclos em todos os testes efetuados, sendo o melhor resultado obtido para o potencial catódico de -1500 mV.

Pode-se verificar, na Tabela 03 que o aumento da área catódica, assim como o decréscimo do potencial catódico influenciaram, positivamente, tanto a recuperação do cobre como a degradação do cianeto.

Tabela 03 – Influência da área catódica na recuperação de cobre e degradação de cianeto.

Potencial Catódico (mV)	Área Catódica (m ²)	Remoção de Cu ⁺ (%)	Degradação. CN ⁻ (%)
-1300	7,45x10 ⁻⁴	37,06	17,46
	14,9 x10 ⁻⁴	52,41	26,06
-1400	7,45 x10 ⁻⁴	77,13	74,91
	14,9 x10 ⁻⁴	92,07	79,25

Pode-se observar na Tabela 04 que o aumento da vazão acarreta a diminuição da eficiência de oxidação em decorrência de um menor tempo de contato das espécies eletroativas com a superfície anódica, independente da intensificação do transporte de massa que o aumento da velocidade de fluxo possa ter causado. Esse comportamento indica que a reação de oxidação do cianeto, nessas condições, pode não ser controlada por transporte de massa.

Tabela 04 – Influência da vazão do eletrólito na degradação de cianeto e recuperação de cobre.

Potencial Catódico (mV)	Vazão (mL/min)	Remoção de Cu ⁺ (%)	Degradação CN ⁻ (%)
-1400	58,57	68,26	37,28
	23,49	92,07	79,25
-1500	58,57	69,76	46,38
	23,49	94,79	83,33

Como pôde ser observado na Tabela 05 quanto menor for o potencial catódico, mais eficiente é o processo de oxidação de cianeto, visto que isto favorece o processo de redução do ciano-complexo de cobre, diminuindo, por conseguinte, o envio dessas espécies para o compartimento anódico, que se encarrega, tão somente, da oxidação dos ions cianeto e da evolução de oxigênio, reação concorrente no consumo de energia. Todos os ensaios foram realizados com área catódica de 14,90 x 10⁻⁴m² e vazão de eletrólito de 58,57 mL/min.

Tabela 05 – Influência do potencial catódico na degradação de cianeto e recuperação de cobre.

Potencial Catódico (mV)	Remoção de Cu ⁺ (%)	Degradação. CN ⁻ (%)
-1300	58,33	35,66
-1400	92,07	79,25
-1500	94,79	83,33

CONCLUSÕES

Dos quatro diferentes tipos de anodo empregados nos testes, aquele que propiciou a melhor degradação de cianeto e menor taxa de corrosão foi o de Ti – RuO₂.

O incremento da área catódica aumentou a remoção dos íons cuprosos assim como na degradação do cianeto.

A elevação do transporte de massa, pelo aumento da vazão do eletrólito apresentou um efeito deletério na degradação de cianeto, indicando que o processo não deve ser controlado por difusão e que para contornar o problema deveria ser elevada a área anódica.

O decréscimo do potencial catódico para -1500 mV vs. ECS, possibilitou a remoção de 94,79% do cobre presente em solução, assim como degradar 83,33% do cianeto.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- HATFIELD, T. L., KLEVEN, T. L., PIERCE, D. T. **Journal of Applied Electrochemistry**, 26, 567-574, 1996.
HINE, F., YASUDA, M., IIDA, T. **Electrochimica Acta**, 31, 11, 1389-1395. 1986.
LEMONS, F. A. **Tese de Mestrado**, 2002, COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.